

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-011404

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C22F 1/10

C22C 19/05

(21)Application number : 05-158976

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 29.06.1993

(72)Inventor : IGARASHI MASAOKI

UEDA MASAKATSU

(54) PRODUCTION OF NI-BASE ALLOY HAVING INTERGRANULAR FRACTURE RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an Ni-base alloy excellent in intergranular fracture resistance under a sour gas environment by subjecting an alloy, having a specific composition consisting of Cr, Mo, Nb, Fe, and Ni, to respectively specified heat treatment and plastic working and precipitating a carbide.

CONSTITUTION: An alloy, having a composition consisting of, by weight, 12.0-25.0% Cr, 11.0-20.0% Mo, 4.0-7.0% Nb, 5.0-20.0% Fe, and 50.0-60.0% Ni, is heated and held at 1000-1300°C for 1-200hr. This alloy is subjected to plastic working at 900-1300°C at ≥10% reduction of area once or more and held at 900-1250°C for 1min-100hr. Subsequently, the alloy is cooled down to successive aging temp. (600-800°C) at a cooling velocity between furnace cooling and air cooling velocities and held at 600-800°C for 1-200hr to undergo aging treatment. By this method, an NbC type carbide of ≤1e,40&mu,m can be precipitated in the grain boundary, and the highly corrosion resistant Ni-base alloy for oil well member, having high strength and excellent in stress corrosion cracking resistance and hydrogen cracking resistance even under a sour gas environment containing S as simple substance, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

DERWENT- 1995-085816

ACC-NO:

DERWENT- 199512

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of nickel@-base alloy having grain boundary fracture
resistance - by plastic working alloy contg. chromium@,
molybdenum@, niobium@ and iron@

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD[SUMQ]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0158976 (June 29, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07011404 A	January 13, 1995	N/A	009	C22F 001/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP07011404A	N/A	1993JP-0158976	June 29, 1993

INT-CL (IPC): C22C019/05, C22F001/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP07011404A

BASIC-ABSTRACT:

The Ni-base alloy is made by heatedly holding a Ni-base alloy contg. specified amt. of Cr, Mo, Nb, Fe and Ni at 1000-1300 deg.C for 1-200 hrs., once or twice plastic working it at 900-1300 deg.C with a draft of at least 10%, holding it at 900-1250 deg.C for one min. to 100 hrs. and ageing it at 600-800 deg.C for 1-200 hrs. for precipitatin g NbC type carbide at the grain boundaries.

USE - For members for oil wells.

CHOSEN- Dwg.1/5

DRAWING:

TITLE- MANUFACTURE NICKEL@ BASE ALLOY GRAIN BOUNDARY FRACTURE
TERMS: RESISTANCE PLASTIC WORK ALLOY CONTAIN CHROMIUM@
MOLYBDENUM@ IRON@

DERWENT-CLASS: H01 M26 M29

CPI-CODES: H01-B03C; M26-B08; M29-A; M29-C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-039232

(51) Int. Cl. ⁴	識別番号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 2 2 F 1/10	H			
C 2 2 C 19/05	E			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

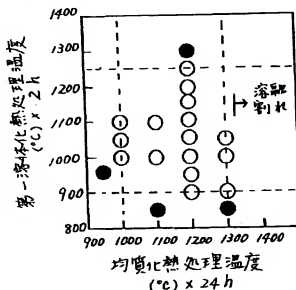
(21) 出願番号	特願平5-158976	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月29日	(72) 発明者	五十嵐 正晃 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	植田 昌克 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 サワーガス ($\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}-$) 環境の中で、硫黄 (S) が単体として混入した環境においても、高強度 (0.2%耐力 (室温) $>91\text{ kgf/mm}^2$) で、且つ良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材 (特に坑口、坑底部材) に用いられる高耐食性Ni基合金の製造方法を提供する。

【構成】 Cr、Mo、Nb、Fe、Niを特定したNi基合金を、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で1～200時間加熱保持後、 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、 $900\sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲で1分～100時間保持後、引き続く時効温度 ($600\sim 800^\circ\text{C}$) まで炉冷～空冷までの冷却速度で冷却して 600°C ～ 800°C で1時間～200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部にNbC型の炭化物を析出させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

Cr: 12.0～25.0%、Mo: 11.0～20.0%、Nb: 4.0～7.0%

Fe: 5.0～20.0%、Ni: 50.0～60.0%、

からなる組成の合金を、1000～1300℃の温度範囲で1～200時間加熱保持後、900～1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、900～1250℃の温度範囲で1分～100時間保持後、引き続く時効温度(600～800℃)まで炉冷～空冷までの冷却速度で冷却して600℃～800℃で1時間～200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部にNbC型の炭化物を析出させることを特徴とする、サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の組成の合金を、1000～1300℃の温度範囲で1～200時間加熱保持後、900～1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、980～1050℃で1分～20時間保持後、900～1050℃の範囲で断面減少率20%以上の塑性加工を加え、さらに900～1050℃の温度範囲で1分～100時間保持後、引き続く時効温度(600℃～800℃)まで炉冷～空冷までの冷却速度で冷却して600～800℃で1～200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に平均結晶粒径40μm以下でかつNbC型の炭化物を析出させることを特徴とする、サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の組成の合金を、1000～1300℃の温度範囲で1～200時間加熱保持後、900～1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、900～980℃で20～100時間加熱保持後、900～1050℃の範囲で断面減少率20%以上の塑性加工を加え、さらに900～1050℃の温度範囲で1分～100時間保持後、引き続く時効温度(600℃～800℃)まで炉冷～空冷までの冷却速度で冷却して600～800℃で1～200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に平均結晶粒径20μm以下でかつNbC型の炭化物を析出させることを特徴とする、サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法。

【請求項4】 前記合金組成がさらに、W: 0.5～10.0%、ただし11.0≤Mo+1/2W≤20.0%を含む請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 前記合金組成がさらに、Ti: 0.50～2.0%を含む請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 前記合金組成がさらに、Ca: 0.0010～0.010%および/またはMg: 0.0010～0.0100%を含む請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 前記合金組成がさらに、Zr: 0.01～0.50%、Hf: 0.10～1.0%、およびTa: 0.10～1.0%から成る群から選んだ少なくとも1種を含む請求項1ないし6

のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、サワーガス(H₂S-Cl₂-Cl-)環境、特に硫黄(S)が単体として混入した環境において、良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に、抗口、抗底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、油井の深井戸化およびサワーガス環境下での掘削が要求されてきており、高強度、高耐食性を有するNi基合金等がそのような用途に適用されている。これらNi基合金の耐食性能は、特にCr、Mo、W等の含有量によって一般的に向上するため、それらを考慮しながら、対象となる腐食環境に適した合金成分系が選択されている。

【0003】さらに強度については、0.2%耐力(室温)にて77kgf/mm²以上、あるいは91kgf/mm²以上の高強度が要求される場合が多い。したがって、これら合金成分系に対してチューブ、ケーシング、ライナー等の管状部材については冷間加工にて高強度化を図り、一方、冷間加工の困難な特殊形状あるいは厚肉の抗口、抗底部材等には「 γ' 」あるいは「 γ'' 」等の金属間化合物の析出硬化を利用して高強度化を図っている。

【0004】ところで、最近の油井開発では、従来のサワーガス(H₂S-Cl₂-Cl-)にとどまらず、さらに硫黄(S)が単体として混入する環境に対しても良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する材料の開発が強く望まれており、新たな耐食性材料がいくつか提案されている(例えば特開昭63-137133号公報)。

【0005】しかしながら、深井戸化の要求はさらに進み、0.2%耐力(室温)にて91kgf/mm²以上の高強度が安定して得られる材料へのニーズが高まってきた。加えてこれまでの長時間浸漬による耐食性試験だけでなく、腐食性溶液中において一定歪み速度で引張試験をする腐食試験が導入されるに至り、静的な耐食性能ばかりか動的な性能まで同時に満足する材料への要求が新たに出てきた。

【0006】ところがこれまでの合金では必ずしもこの両者を満足する性能が安定して得られず、その典型的な特徴として、特に高強度材では粒界破壊を伴って、環境脆化する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、腐食環境下、特にサワーガス(H₂S-Cl₂-Cl-)環境の中でも硫黄(S)が単体として混入した環境においても、高強度(0.2%耐力(室温)91kgf/mm²)で、且つ良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に抗口、抗底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような腐食環境における耐食性能と合金成分系、さらにミクロ組織との対応を詳細に検討した結果、高強度材においても当該環境中における腐食が粒界破壊型であること、この粒界破壊には NbC (Nb を主体とするが Cr 、 Fe を含む) 型の炭化物の粒界析出が関与していることを明らかにした。

【0009】すなわち、 NbC 型炭化物の粒界析出は次の2点によって、当該環境下での Ni 基合金の耐食性能を劣化させる：

(1) NbC 炭化物には合金マトリックス中よりも多量の Nb を含有するため、炭化物の周囲には拡散によって Nb 濃度の減損領域が形成される。この Nb 濃度の低い部分は他よりも当該環境中における耐食性が十分でなく、局部腐食を助長する。

【0010】(2) NbC 型炭化物は合金マトリックスと非整合界面を有し、外部応力あるいは残留応力等の内部応力が加わると、その部分で変形の不連続が生じ、応力が集中する。これは非整合界面において粒界破壊を引き起こし、応力腐食割れ (SCC) を助長する。特に、動的腐食を強く促進し、材料の腐食性能を劣化させる。

【0011】以上の知見を基にさらに研究を進めた結果、所定の合金成分系の選択と NbC 型炭化物に代わって NbC 型炭化物を析出させる加工・熱処理を施すことにより、当該環境中においても粒界破壊を抑制して良好な耐食性能を示す材料の得られることを明らかにした。

【0012】すなわち、 NbC 炭化物中には Nb を含まないため、その周囲に Nb 濃度の減損領域ができない。このため上記のような腐食環境中における局部腐食の原因とならない。更に、 NbC 炭化物の周囲には合金マトリックスよりも若干 Nb 濃度の減損した領域が形成され、その部分で析出硬化に寄与する γ' 相 (主に Ni_3Nb) の析出量が少なく、他よりも容易に変形する。このため応力集中しないので、非整合界面においても粒界破壊を伴った応力腐食割れ (SCC) を助長しない。特に動的腐食に対する抵抗を著しく高める。

【0013】すなわち、本発明はこのような知見に基づいて完成されたもので、その要旨とするところは、重量

%で、
 Cr : 12.0~25.0%、 Mo : 11.0~20.0%、 Nb : 4.0~7.0%、 Fe : 5.0~20.0%、 Ni : 50.0~60.0%
 あるいはさらに次の少なくとも1群から選んだ少なくとも1種

① W : 0.5~10.0%、ただし $11.0 \leq \text{Mo} + 1/2\text{W} \leq 20.0\%$ 、
 ② Ti : 0.50~2.0%、
 ③ Ca : 0.001~0.010%および/または Mg : 0.001~0.010%、および

④ Hf : 0.10~1.0%、 Zr : 0.01~0.50%、および Ta : 0.10~1.0%から成る群から選んだ少なくとも1種、から

なる組成の合金を、1000~1300℃の温度範囲で1~200時間加熱保持して均質化処理を行った後、900~1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、第一溶体化熱処理として900~1250℃の温度範囲で1分~100時間保持後、引き続く時効温度(600℃~800℃)まで炉冷~空冷までの冷却速度で冷却し600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に NbC 型の炭化物を析出させることを特徴とする。サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有する耐応力腐食割れ並びに耐水素割れ性に優れた Ni 基合金の製造方法である。

【0014】別の態様によれば、第一溶体化熱処理を980~1050℃で1分~20時間行い、次いで第二熱間塑性加工を900~1050℃で断面減少率20%以上で行い、さらに第二溶体化熱処理として900~1050℃の温度範囲で1分~100時間保持後、引き続く時効温度(600℃~800℃)まで炉冷~空冷までの冷却速度で冷却する。その後に行う時効処理は上述の場合と同じである。平均結晶粒径40 μm 以下の微細組織が得られる。

【0015】さらに別の態様によれば、第一溶体化熱処理は、900~980℃で20~100時間行い、次いで第二熱間塑性加工として900~1050℃で断面減少率20%以上の塑性変形を行ってもよい。第二溶体化熱処理は900~1050℃の温度範囲で1分~100時間行い、その後、引き続く時効温度(600℃~800℃)まで炉冷~空冷までの冷却速度で冷却するが、時効処理は上述の場合と同じである。平均結晶粒径20 μm 以下の微細組織が得られる。

【0016】本発明にかかる方法によって Ni 基合金厚肉管を製造する具体的な態様においては、まず、前述と同一の組成の合金に均質化処理を行ってから、同様に900~1300℃の温度範囲で熱間塑性加工によって中実ビレットを作製し、中心部に孔明け後、1000~1200℃の範囲で断面減少率20%以上の塑性加工を加え、さらに900~1050℃の温度範囲で1分~100時間保持後、引き続く時効温度(600℃~800℃)まで炉冷~空冷までの冷却速度で冷却し600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に NbC 型の炭化物を析出させることを特徴とする。サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有する耐応力腐食割れ並びに耐水素割れ性に優れた Ni 基合金厚肉管を製造するのである。

【0017】かくして、本発明によれば、腐食環境下、特にサワーガス (H_2S — O_2 — Cl^-) 環境の中でも硫黄 (S) が単体として混入した環境においても、高強度(0.2%耐力(室温) $>91\text{kgf}/\text{mm}^2$)で、かつ良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する。油井用部材 (特に抗口、抗底部材) に用いられる高耐食性 Ni 基合金が得られる。

【0018】

【作用】次に、本発明において Ni 基合金の成分組成を上述のごとく限定する理由を説明する。

5

【0019】Cr:Crは、Mo、Ni、Fe等と共に、 γ' 、 γ'' 相の析出硬化のためのオーステナイトマトリックスを構成する。従来のサワーガス環境では特に高温での耐食性に有効とされていたが、当該環境ではMo、Ni等とのバランスで耐食性皮膜に寄与する。このためにはCr \geq 12.0%は必要であるが、組織安定性の観点からCr \leq 25.0%とした。

【0020】Mo:Moは当該環境において耐食性皮膜を形成させるために不可欠な元素であり、250℃以上のサワーガス(H₂S-Cl₂-Cl-)環境中では硫酸(S)が単体として混入した環境においては、Mo \geq 11.0%必要である。しかしながら、多量添加は γ' 、 γ'' 相析出の妨げとなるシグマ相、Laves相等が析出し易くなり、かつ加工性を低下させるのでMo \leq 20.0%とする。

【0021】Nb:Nbは本合金系の強度を支配する γ'' -N₁₃Nb(D₂型超期構造)の析出に必須であるばかりか、NbCの粒界析出を通して耐粒界破壊性を向上させ、当該環境における耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を著しく高める。所定の強度(0.2%耐力:室温) \geq 91kgf/mm²を得るためにはNb \geq 4.0%必要だが、多量添加はLaves相の生成等好ましくない第2相を析出するためNb \leq 7.0%とする。

【0022】Fe:Feは γ' 、 γ'' 相の析出硬化能の向上には不可欠な元素である。そのためにはFe \geq 5.0%必要であるが、他成分の添加量とのバランスを考慮してFe \leq 20.0%とする。

【0023】Ni:Niは γ' 、 γ'' 相の析出硬化に不可欠な元素であるが、当該環境における耐食性皮膜の強化にも重要な役割を果たす。そのためにはNi \geq 50.0%必要だが、他成分の添加量とのバランスと、耐水素割れ性の観点とから、Ni \leq 60.0%とする。

【0024】本発明においては、所望により、その他各種の合金元素を含有することができる。

W:WはMoと同様な働きをすると一般的に考えられてきたが、当該環境下では0.5%以上配合することでさらに耐局部腐食性を著しく向上させることが判明した。しかしながら、多量添加は熱間加工性を低下させるのでW \leq 1.0.0%、または11.0% \leq W \leq 20.0%とする。

【0025】Ti:Tiは多量添加により腐食性能を劣化させる γ'' 相を析出させるため、従来合金では必要以上に添加するのは避けるべきであった。しかし、 γ' 相は γ'' 相の析出硬化を促進するため強度上昇には寄与する。さらに本合金系ではNbCの粒界析出により耐食性能が向上するため、必要により、0.50%以上、積極的に添加してもよいことが明らかとなった。しかしながら、多量添加は不要でTi \leq 2.0%とする。

【0026】Ca、Mg:CaおよびMgは、熱間加工性を向上させるために必要に応じて添加すべく、特に厚肉材の加工が必要な場合にはその積極的な添加が望まれる。Ca:0.0010~0.010%およびMg:0.0010~0.0100%の1

6

種または2種を添加することによってその効果が発揮される。

【0027】Hf、Zr、Ta:これらの元素は切削性を向上させるために必要に応じて添加すべく、特に厚肉材の加工が必要な場合にはその積極的な添加が望まれる。Hf:0.10~1.0%、Zr:0.01~0.50%、Ta:0.10~1.0%の少なくとも1種の添加によってその効果が発揮される。

【0028】なお、本発明においては不溶不純物として通常Ni基合金に含まれるC、Si、Mn、P、S、N、B等については規定していないが、それぞれ0.07%、0.30%、2.0%、0.020%、0.010%、0.050%、0.050%までは含有しても差し支えない。また、Alは脱酸剤として0.30%程度まで含有しても差し支えない。次に、本発明における製造工程についてその限定理由を説明する。

【0029】(溶製工程)本発明において溶製工程は可及的に清浄であってマクロ偏析が可及的に少ない合金が得られれば特に制限はないが、一般には真空誘導溶製によって一次溶製後、そのまま、もしくはESR(Electro-Slag Remelting)またはVAR(Vacuum Arc Remelting)にて二次溶製後、インゴットとするのである。

【0030】本発明において真空誘導溶製を基本としている点は、合金の清浄度を高める目的であり、酸素含有量が数百ppm(0.020%)以下に抑制可能な場合は大気炉にて溶製した一次インゴットを用いても性能の劣化は顕著でない。またVARおよびESRの二次溶製はインゴットのマクロ偏析を低減するのが目的であり、一次インゴットにて十分に冷却が早く、偏析が顕著でない場合はこれらの二次溶製を必要としない場合もある。

【0031】(均質化処理)得られたインゴットの熱間塑性加工に先立ち、ミクロ偏析を低減して組織を均一化することによって加工時の割れを防止するために、均質化処理を行う。本発明合金においてはNb、Mo、W、Cr等の濃厚偏析に伴ってCr₂₃Nb型を基本とするLaves相なる金属間化合物が凝固時のミクロ偏析に伴って生成する。この相は極めて脆く、熱間塑性変形時に割れの起点となるため、熱処理によって拡散・消失させる必要がある。

【0032】そのためにはNbやMo等の合金元素の拡散速度が大きい融点直下でのできるだけ高温で長時間熱処理を行うことが望ましいが、一方、そのような高温長時間加熱はミクロ偏析の無い部分での結晶粒の粗大化を招くため、かえって加工性を低下させる悪影響をもたらす場合があることと、高温長時間の熱処理は製造コストを大幅に上昇させることから経済性をも考慮して、温度は1000~1300℃、時間は1時間~200時間とした。

【0033】(第一熱間塑性加工)熱間塑性加工の条件は、加工法が決まれば、①加熱温度、②加工温度範囲、③加工速度(歪み速度)、④加工量(歪み量)によって決定される。本発明では中実製品の加工法として通常の鍛造(プレスおよびハンマー型)、高遠鍛造(4面ハン

マ) および押しプレス)の3種類を基本として選定した。

【0034】先ず、通常の鍛造では、凝固組織の不均一を解消し、結晶粒の等軸化を促進する作用を有する。そのためには断面減少率で10%以上の加工が必要である。加熱温度は先の熱処理と同程度でよいが、溶融割れ防止のため加工温度は融点を超えることなく(1300℃)、かつ高温変形能力が良好な900℃以上とする必要がある。

【0035】加工(歪み)速度はいわゆるプレス・ハンマーによる変形速度で $1 \sim 10^3$ (1/sec)程度で行う。これよりも遅い速度では材料の温度低下が著しく、またこれよりも速い速度では材料の延性が十分でなくなる。

【0036】押しプレスでは通常の鍛造に比べて加工(歪み)速度が大きいが、材料が圧縮応力を受けるため、溶融割れを除けば鍛造時のような加工割れは発生しない、加熱温度・加工温度範囲は鍛造と同様でよいが、加工(歪み)量をきめて大きく取れる利点がある。

【0037】高速度鍛造では通常の鍛造に比べて加工(歪み)速度が大きく、かつ4方向から変形を受けるため、押し加工と同様に材料の加工割れが発生しにくい利点がある。さらに最大の特徴は加工発熱によって材料の温度が低下しないため、いわゆる恒温鍛造と同様な作用も有する。

【0038】第一溶体化熱処理熱間加工後に冷却に先立ち900～1250℃で1分～100時間保持する。これはその後の時効処理によってNi₃Nbを主体とする強化相 γ'' を有効に析出させるために一旦Nbを固溶させる目的とし、第二熱間塑性加工時に結晶粒径を微細化させる前処理として一時的に γ'' 相の安定相である δ 相を析出させるために行うのであって、次に第二熱間塑性加工を行う場合にはその処理条件は次の二つに分けられる。

【0039】(i) 980～1050℃×1分～20時間 (Nb固溶化処理)

(ii) 900～980℃×20～100時間 (δ 相析出処理)

【第二熱間塑性加工】本発明にあっては、上記の第一熱間塑性加工を行ってから、さらに必要に応じて、上述の第一溶体化熱処理を行ってから、断面減少率20%以上の塑性加工を施す。

【0040】特に、加熱温度を980℃以上1050℃以下、保持時間を1分～20時間とすることによって結晶粒の粗大化しない範囲で動的再結晶化を促進し、微細な結晶粒(平均結晶粒径 $\leq 40 \mu\text{m}$)が得られる。

【0041】一方、高速度鍛造前に900～980℃の温度範囲で20～100時間加熱保持することによって、Ni₃Nbを主体とする δ 相が粒界、双晶界面等へ微細に多量析出し、その後高速度鍛造することによって硬いNi₃Nb相と軟らかいオーステナイト相の2相組織となつて超塑性的な変形が実現して結晶粒の超微細化(平均結晶粒径 $\leq 20 \mu\text{m}$)が得られる。

【0042】この場合の熱間加工も先の熱間加工と同様

にして行えばよいが、断面減少率としては20%以上とする。後述する第二溶体化熱処理と組合せることによってさらに組織の微細化が可能となる。

【0043】第二溶体化熱処理第二熱間塑性加工を行ってから、900～1050℃で1分～100時間加熱する溶体化処理を行う。これは前述の第一溶体化熱処理と同様の目的で行うものであり、この場合には加熱温度の上限は結晶粒の粗大化しない1050℃である。

【0044】[冷却処理]溶体化熱処理を行ってからは、引続き行う時効温度(600～800℃)まで炉冷～空冷までの冷却速度で冷却する。これはNbC 型炭化物の析出を促進するためであつて、その限りにおいて冷却速度は制限されない。

【0045】[時効処理]本発明における最大の特徴はNbC 炭化物を粒界に析出させることである。その有効析出のためには上記の加工法に加えて、溶体化処理後、直ちに γ'' -Ni₃Nb(D0₁₉: 型規則構造)の析出に必要な時効温度600～800℃まで炉冷から空冷までの冷却速度で冷却し、その温度範囲内に1時間から200時間保持する。この時効処理は1回もしくは異なる温度で2回以上行ってもよい。但し、溶体化処理後時効に至るまでの間に、材料が時効温度より低温に急冷されることは避けなければならない。

【0046】かくして、本発明によれば、従来見られなかったほどの優れた耐粒界破壊性を発揮するNi基合金が得られる。次に、本発明の作用効果を実施例に関連させてさらに具体的に説明する。

【0047】

【実施例】表1に示す化学組成を有する各合金を150 kgあるいは3 tonの真空誘導溶解炉にて溶製し、前者ではVARにて直径150 mmの丸インゴットに、後者ではESRおよびVARにてそれぞれ直径360 mm、500 mmの丸インゴットに再溶製した。

【0048】試験材の製作方法の代表例を下記に示す。なお、試験条件についても下記に併せて示す。さらに試験結果を表2に示す。なお、略号は次の通りである。VI: Vacuum Induction Melting, VAR: Vacuum Arc Remelting。

【0049】製造法1

VM(150 kg) → VAR(150 ϕ) → 均質化処理(1200℃×2h) → (AC) → 熱間鍛造(1120℃×4h加熱、1120～900℃で75 ϕ まで) → 溶体化熱処理B(1040℃×2h) → (FC) → 時効(700℃×8h → FC → 620℃×8h, AC)。

【0050】製造法2 (均質化処理と塑性加工を2回繰返す例)

VM(3 ton) → VAR(500 ϕ) → 均質化処理(1200℃×2h) → (AC) → 熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160～900℃で450 ϕ まで) → 均質化熱処理(1200℃×48h) → (AC) → 熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160～900℃で200 ϕ まで) → 溶体化熱処理(1080℃×4h) → (FC) → 時効(700℃×8h →

FC→620℃×8h, AC)。

【0051】製造法3 (均質化処理と塑性加工を3回繰り返す例)

VIM(3ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1200℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160～900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160～900℃で300φまで)→均質化熱処理(1200℃×24h)→(AC)→掘込鍛造(1160℃×4h加熱、1160～900℃で450φまで)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160～900℃で200φまで)→(AC)→溶体化熱処理(1080℃×4h)→(FC)→時効(700℃×8h)→FC→620℃×8h, AC)。

【0052】製造法4 (塑性加工として、孔開け後、孔広げ、押出し加工を行う例)

VIM(3ton)→ESR(360φ)→均質化処理(1200℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1120℃×4h加熱、1120～900℃で300φまで)→孔開け機械加工(外形300φ、内径60φ)→熱間孔広げ加工(1120℃加熱、外形300φ、内径154φまで)→熱間押出(1120℃加熱、外形200φ、内径150φまで)→溶体化熱処理(1040℃×2h)(FC)→時効(700℃×8h)→FC→620℃×8h, AC)。

【0053】製造法5 (塑性加工と溶体化処理とを繰り返す例)

VIM(3ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1120℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160～900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160～900℃で300φまで)→溶体化熱処理(1000℃×8h)→(AC)→高速鍛造(1000～900℃で200φまで)→溶体化熱処理(1000℃×1h)→(AC)→時効(700℃×8h)→FC→620℃×8h, AC)。

【0054】製造法6 (塑性加工と溶体化処理とを繰り返す例、最初の溶体化処理を低温長時間行う例)

VIM(3ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1120℃×24h)

→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160～900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160～900℃で300φまで)→溶体化熱処理(950℃×20h)→(AC)→高速鍛造(1000～900℃で200φまで)→溶体化熱処理(1000℃×1h)(AC)→時効(700℃×8h)→FC→620℃×8h, AC)。

【0055】各試験条件

1. 引張試験

温度 : 室温

試験片 : 6.0mmφ×GL=30mm

歪速度 : 1.0×10⁻³s⁻¹

試験項目 : 0.2%耐力、伸び、絞り。

【0056】2. 動的応力腐食割れ試験

溶液 : ①大気

②25%NaCl -1.5g/l S

7atmH₂S -20atmO₂

温度 : 250℃

試験片 : 4.0mmφ×GL=20mm

歪速度 : 1.0×10⁻⁶s⁻¹

試験項目 : 破断時間、絞り (大気中での値との比で評価)。

【0057】3. 水素割れ試験

NACE条件 : 5%NaCl -0.5%CH₃COOH

1atmH₂S, 25℃

試験片 : 2t×10w×751(mm)-R0.25Uノッチ付

炭素鋼カップリング

付加応力 : 1.0σ_y

浸漬時間 : 1000h。

【0058】表2に示すように本発明では所定の強度、すなわち0.2%耐力(室温)にて91kgf/mm²以上と、優れた耐応力腐食割れ性と耐水素割れ性が得られた。

【0059】

【表1】

11

12

No.	Na	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe	Nb	Al	W	Ti	Cu	Mg	その他(Zr, Hf, Ta)
1	0.003	0.02	0.01	13.8	12.4	55.8	Bal.	5.25	0.05	—	—	—	—	—	—
2	0.001	0.20	0.01	15.4	14.8	58.0	Bal.	5.33	0.11	—	1.02	—	—	—	—
3	0.002	0.03	0.01	15.8	15.1	55.8	Bal.	5.12	0.05	1.02	—	—	—	—	—
4	0.003	0.03	0.01	17.3	14.3	57.5	Bal.	5.41	0.05	—	—	—	—	—	—
5	0.005	0.11	0.01	17.5	13.2	54.1	Bal.	4.92	0.25	2.34	1.43	—	—	—	—
6	0.002	0.02	0.01	17.5	14.1	55.5	Bal.	4.88	0.02	—	—	—	—	—	—
7	0.006	0.03	0.01	18.1	11.1	52.6	Bal.	4.65	0.24	5.1	—	—	—	—	—
8	0.013	0.03	0.01	19.2	11.5	53.2	Bal.	5.51	0.08	—	—	—	—	—	—
9	0.021	0.02	0.01	17.6	11.6	53.9	Bal.	6.02	0.08	—	—	—	—	—	—
10	0.002	0.03	0.01	22.3	11.1	54.9	Bal.	4.76	0.05	1.25	—	—	—	—	—
11	0.005	0.04	0.01	14.9	15.1	57.3	Bal.	4.82	0.04	—	0.79	0.0029	—	—	2r:0.04
12	0.004	0.02	0.01	15.3	12.8	56.9	Bal.	4.96	0.07	3.82	—	—	0.0033	—	—
13	0.005	0.05	0.01	15.5	13.2	58.3	Bal.	4.74	0.08	—	—	—	0.012	—	Hf:0.32
14	0.006	0.04	0.01	16.1	14.5	55.7	Bal.	5.03	0.12	—	—	—	—	—	—
15	0.033	0.03	0.00	15.2	12.9	53.1	Bal.	5.11	0.03	5.63	0.58	—	—	—	—
16	0.005	0.03	0.01	18.6	13.0	57.6	Bal.	4.75	0.04	—	—	—	—	—	Ta:0.37
17	0.004	0.04	0.03	21.3	12.1	54.8	Bal.	5.02	0.08	1.02	—	—	0.0020	0.0026	2r:0.16, Hf:0.18
18	0.004	0.06	0.01	15.4	18.2	55.3	Bal.	5.11	0.10	—	—	—	0.0018	—	—
19	0.005	0.02	0.01	14.9	15.1	57.4	Bal.	6.27	0.07	—	—	—	—	0.0072	Ta:0.17, Hf:0.24
20	0.005	0.03	0.01	15.1	14.6	57.3	Bal.	4.39	0.05	—	1.03	—	—	0.0031	—
21	0.002	0.09	0.01	21.3	8.21	57.2	Bal.	3.52	0.57	—	1.33	—	—	—	—
22	0.003	0.13	0.60	20.6	9.18	59.4	Bal.	3.28	0.21	—	1.51	—	—	—	—
23	0.003	0.07	0.65	21.1	9.20	62.9	Bal.	3.65	0.09	—	<0.01	—	—	—	—
24	0.004	0.02	0.01	19.0	3.10	50.3	Bal.	5.10	0.42	—	1.06	—	—	—	—
25	0.002	0.04	0.02	21.8	3.01	42.1	Bal.	<0.01	0.30	—	2.40	—	—	—	—
26	0.070	0.12	0.01	15.8	10.1	55.8	Bal.	4.56	0.10	—	0.01	—	—	—	—
27	0.002	0.22	0.01	18.8	10.8	58.5	Bal.	5.00	0.07	—	—	—	—	—	—
28	0.002	0.09	0.06	13.6	12.6	52.2	Bal.	4.75	0.05	—	0.33	—	—	—	—

[0060]

40【表2】

13

14

No.	製造方法	粒界炭化物の種類	機械的性質			耐食性 ^{*)}	
			0.2%耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	耐動的応力 腐食割れ性	耐水素 割れ性
1	製造法1	NbC	99	21	51	○	○
2	" 2	NbC	102	22	51	○	○
3	" 3	NbC	105	22	46	○	○
4	" 4	NbC	112	20	46	○	○
5	" 5	NbC	120	20	46	○	○
6	" 6	NbC	126	19	43	○	○
7	" 1	NbC	98	27	51	○	○
8	" 1	NbC	101	26	51	○	○
9	" 1	NbC	103	25	51	○	○
10	" 1	NbC	102	26	47	○	○
11	" 5	NbC	110	22	41	○	○
12	" 5	NbC	102	24	41	○	○
13	" 5	NbC	105	21	44	○	○
14	" 5	NbC	106	21	41	○	○
15	" 5	NbC	117	17	40	○	○
16	" 6	NbC	99	27	49	○	○
17	" 6	NbC	103	24	44	○	○
18	" 6	NbC	101	26	47	○	○
19	" 6	NbC	127	18	41	○	○
20	" 6	NbC	106	23	45	○	○
21	製造法1	M ₂₃ C ₆ +NbC	90	30	51	×	×
22	" 1	M ₂₃ C ₆ +NbC	92	26	49	×	○
23	" 1	M ₂₃ C ₆ +NbC	56	45	68	×	×
24	" 1	M ₂₃ C ₆ +NbC	93	29	50	×	○
25	" 1	M ₂₃ C ₆ +TiC	69	28	52	×	×
26	" 1	NbC	90	21	34	×	○
27	" 1	NbC	93	20	30	×	○
28	" 1	NbC	91	27	30	×	○

*) 耐動的応力腐食割れ性は破断時間と伸び・絞りのすべてが環境中/大気中の比が0.8以上の場合○、そうでない場合×。
耐水素割れ性は浸漬試験後の割れ有無にてそれぞれ○、×。

【0061】次に、表1の合金No. 1の組成の合金を製造法1にて製造した合金について熱処理温度と耐動的応力腐食割れ性との関係を図1にグラフで示す。図中、○は耐食性良好、●は不良を示す。同様にして、鍛造時断面減少率と耐動的応力腐食割れ性との関係を図2にグラフで示す。図中、○は耐食性良好、●は不良を示す。

【0062】さらに、合金No. 1の高温延性について試験結果を図3にグラフで示す。この場合、1200℃×24h *

*r、空冷後、各試験温度まで昇温し、5分間保持後、至み速度1 (1/sec) にて引っ張り変形を加え、そのときの絞り値を求めて高温延性を評価した。合金No. 1について製造法1で得られた析出物をまとめて示すと下掲の表3の通りである。

【0063】

【表3】

15

熱処理条件	析出物
1050℃×5h → F.C. (50℃/h) → 時効	NbC
1050℃×5h → F.C. (100℃/h) → 時効	NbC
1050℃×5h → F.C. (700℃まで) → 時効	NbC
1200℃×5h → F.C. (50℃/h) → 時効	NbC
1000℃×5h → F.C. (50℃/h) → 時効	NbC

16

注) 時効: 700℃×8h → F.C. (50℃/h) → 620℃×8h、AC

【0064】次いで、図4は、No.5合金の製造法5による高速鍛造時の断面減少率、加熱温度と、得られる平均結晶粒径との関係を示すグラフである。図5は、No.6合金の製造法6における高速鍛造前の熱処理条件と鍛造後に得られる平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

【0065】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、サワーガス(H₂S—CH₄—Cl₂)環境、特に硫黄(S)が単体として混入した環境において、良好な耐応力腐食割れおよび耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に坑口、坑底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金が得られる。

*【図面の簡単な説明】

【図1】熱処理条件と耐動的応力腐食割れ性との関係を示すグラフである。

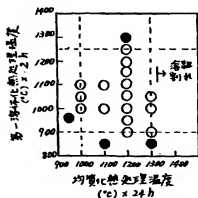
【図2】鍛造時断面減少率と耐動的応力腐食割れ性との関係を示すグラフである。

【図3】高温延性についての試験結果を示すグラフである。

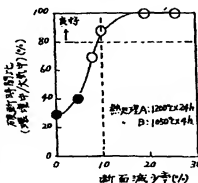
【図4】加工熱処理条件と平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

【図5】加工熱処理条件と平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

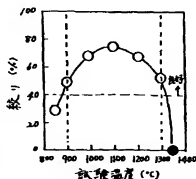
【図1】



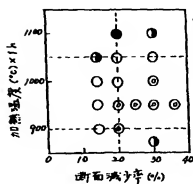
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

